Über Diffusion von Gasen und Dämpfen durch Gelatinegallerte.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HENDRIK DE KOK

AUS

TIEL (HOLLAND).

BASEL

Buchdruckerei Kreis & Co.

1909.

Diss.
Basel.
1909

38389

Über Diffusion von Gasen und Dämpfen durch Gelatinegallerte.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HENDRIK DE KOK

AUS

TIEL (HOLLAND).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL
Buchdruckerei Kreis & Co.
1909.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. Aug. Hagenbach* und *H. Veillon*.

BASEL, den 15. Juli 1909.

Prof. Dr. Aug. Hagenbach
Dekan.

AAN DE NAGEDACHTENIS

MIJNER MOEDER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0099

Einleitung.

Diffusion heisst das Eindringen zweier Körper in einander, wenn sie sich selbst überlassen werden. Sie dauert an bis Gleichgewicht hergestellt ist, und dies tritt ein, wenn die verschiedenen Körper in jedem Raumteil im gleichen Verhältnis verteilt sind.

Die Diffusion tritt bei Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern auf. Dabei unterscheidet man freie Diffusion und solche von Körpern durch Scheidewände. Letztere Erscheinung nennt man bei Gasen auch wohl Transfusion, bei Flüssigkeiten Osmose.

Schon *Nollet* (1748), *Priestley* (1777), *Dalton* (1805) und *Berthollet* (1807), beobachteten die Diffusion, doch erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts wurden genauere Experimente angestellt und diese theoretisch zu begründen versucht.

Die ersten richtigen quantitativen Versuche über die Diffusion machte *Graham*[1]) im Jahre 1829. Längere Zeit wurden dann auf diesem Gebiet keine Arbeiten mehr veröffentlicht, bis wieder *Graham* im Jahre 1850 eine Abhandlung über die Diffusion von Salzlösungen publizierte.

Fick[2]) stellte an Hand dieser Versuche die Hypothese auf, dass die Verbreitung einer Flüssigkeit durch eine andere auf ähnliche Weise stattfinde, wie dies bei der Wärme der Fall ist.

Die von ihm aufgestellte Theorie ist in der Hauptsache der *Fourier*'schen Wärmetheorie analog. Da sie für die Diffusion eine allgemeine Bedeutung hat, will ich etwas näher darauf eingehen.

Fick nahm an, dass wenn die eine Flüssigkeit eine Salzlösung ist, die andere das Lösungsmittel, die Salzmenge dS, die in der Zeit dt durch eine Fläche q in der Höhe x zu einer Fläche in der Höhe $x + dx$ wandert, proportional ist, sowohl dem Konzentrationsgefälle in der Schicht als auch $q\,dt$.

Nennen wir u die Konzentration und K einen, von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels abhängigen Faktor, so lässt sich das Gesetz folgenderweise schreiben:

$$dS = -Kq\frac{\partial u}{\partial x}\,dt$$

---

[1]) *T. Graham.* Pogg. Ann. *17.* 341. 1829. Phil. Trans. *1* und *2.* pag. 1 und pag. 805. 1850. Phil. Trans. *2.* 483. 1851.

[2]) *Ad. Fick.* Pogg. Ann. *94.* 59. 1855.

Durch die Fläche q in der Höhe $x + dx$ wandert dann die Menge:

$$- q\,dt \left\{ K \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(K \frac{\partial u}{\partial x}\right) dx \right\}$$

Es entsteht also in dem Volumen, zwischen x und $x + dx$ ein Salzzuwachs:

$$q\,dx \frac{\partial}{\partial x}\left(K \frac{\partial u}{\partial x}\right) dt$$

Es hat sich nun die Konzentration in diesem Volumen in der Zeit dt um $\frac{\partial u}{\partial t}\,dt$ geändert. Den Salzzuwachs kann man also auch folgendermassen ausdrücken:

$$q\,dx \frac{\partial u}{\partial t}\,dt$$

Die beiden Ausdrücke für den Salzzuwachs kann man einander gleich setzen:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(K \frac{\partial u}{\partial x}\right)$$

Nimmt man weiter an, dass K für verschiedene Konzentrationen eine Konstante ist, so wird die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = K \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

Wird der Zustand stationär, so wird u an einer bestimmten Stelle keine Änderung mehr erfahren und also:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0$$

Folglich: $u = A\,x + B$.

Für den stationären Zustand ist also die Konzentration linear abhängig von der Länge des Gefässes und somit die Sättigungskurve eine Gerade.

Es erklärten dann im Jahre 1858 *Clausius*[1]) und im Jahre 1860 *Maxwell*[2]) die Diffusion durch die kinetische Gastheorie.

Im Jahre 1868 leitete *Maxwell*[2]) das *Fick*'sche Gesetz aus der kinetischen Gastheorie ab, während *Stephan*[3]) es aus den Prinzipien der Hydrodynamik erklärte.

Auch durch *O. E. Meyer*[4]) wurde dieses Gesetz aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet, wobei er jedoch für K einen Wert fand, der von der Konzentration abhängig ist. An Hand dieser Theorie folgte nun eine ausgedehnte Reihe von Versuchen, die in der Hauptsache das *Fick*'sche Gesetz bestätigen, aber zum Teil auf eine Änderung von K mit der Konzentration hindeuten.

---

[1]) *R. Clausius.* Pogg. Ann. *105.* 39. 1858.
[2]) *J. Cl. Maxwell.* Phil. Mag. *20.* 21. 1860 und *35.* 4. 1868.
[3]) *J. Stephan.* Wien. Ber. *68.* (II) 385. 1873 und *98.* (II) 1418. 1889. Wied. Ann. *41.* 723. 1890.
[4]) *O. E. Meyer.* Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, pag. 327.

Wegen ihrer Genauigkeit hervorzuheben ist die elektrische Methode von *H. F. Weber*[1]), der mit steigender Konzentration eine langsame Abnahme von K konstatierte. Später zeigte *W. Nernst,* dass die elektrolytische Dissociation mit der Konzentration steigt, sodass hierdurch die Abnahme von K erklärt werden kann.

Die ausgedehnten Untersuchungen von *Winkelmann*[2]), ergaben für K eine erhebliche Abweichung von der *Meyer*'schen Formel. Seine Werte für K näherten sich mehr und mehr den *Stephan*'schen Zahlen, sodass die Wahrscheinlichkeit für die Gültigkeit des *Fick*'schen Gesetzes spricht.

Wie *von Wroblewski*[3]) und *Stephan*[4]) zeigten, lässt sich das *Fick*'sche Gesetz auch ohne weiteres auf die Diffusion von Gasen durch absorbierende Flüssigkeiten anwenden.

Die ersten genaueren Beobachtungen auf diesem Gebiete wurden im Jahre 1875 von *Exner*[5]) gemacht. Zu seinen Versuchen benutzte er Seifenlamellen, die das Gas in einer, an einer Seite verschlossenen Röhre, von der atmosphärischen Luft trennten.

War die Diffusionsgeschwindigkeit des eingeschlossenen Gases grösser als die der Luft, so verschob sich die Lamelle in der Richtung nach dem verschlossenen Ende. Der Quotient aus Anfangs- und Endvolumen gab dann das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten des betreffenden Gases und der Luft an.

Es war nur möglich diese Methode für mässig rasch diffundierende Gase anzuwenden, da bei einer grossen Geschwindigkeit die Lamelle zerrissen wurde.

Für Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak bestimmte er die Diffusionsgeschwindigkeit indem er die Anfangs- und Enddurchmesser von Seifenbläschen mass, die mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt waren.

Das Resultat seiner Beobachtungen war folgendes Gesetz:

Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases durch eine Flüssigkeit ist direkt proportional dem Absorptionskoeffizienten, und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte.

Für alle von ihm untersuchten Gase und Dämpfe, mit Ausnahme von Äther, traf dieses Gesetz ungefähr zu.

Für Ätherdampf fand er eine Diffusionsgeschwindigkeit, welche ungefähr fünfmal so gross war, als die der Luft, während diese nach seinem Gesetz ungefähr 235 mal so gross sein sollte. Er glaubte diese Abweichung auf eine falsche Messung der Absorption zurückführen zu sollen.

---

[1]) *H. F. Weber.* Wied. Ann. *7.* 469 und 536. 1879.
[2]) *A. Winkelmann.* Wied. Ann. *33.* 445. 1888.
[3]) *S. von Wroblewski.* Wied. Ann. *2.* 481. 1877; *4.* 268. 1878; *8.* 291. 1879.
[4]) *J. Stephan.* Wien. Ber. *77.* 371. 1878.
[5]) *Fr. Exner.* Wien. Ber. *70.* 465. 1875; *75.* 263. 1877. Pogg. Ann. *155.* 321 und 443. 1875.

Ähnliche Versuche wurden durch *Pranghe*[1]) angestellt mit Lamellen aus Leinöl. Die Beobachtungen liessen jedoch keine genaue Übereinstimmung mit dem *Exner*'schen Gesetz erkennen.

Um das Gesetz für dickere Flüssigkeitsschichten zu prüfen, brachte *Hüfner*[2]) das Wasser auf eine Hydrophanplatte und fand mit Ausnahme von Wasserstoff das Gesetz bestätigt.

Da aber bei diesen Versuchen die etwaige Absorption des Hydrophans ausser Betracht gelassen wurde, während diese für trocknen Hydrophan bei einigen Gasen eine sehr bedeutende ist, stellte im Jahre 1898 *A. Hagenbach*[3]) Versuche an, bei denen er Gelatine als Träger des Wassers benützte.

Schon die Arbeiten von *Pringsheim*[4]), *Hoppe-Seyler*[5]), *Voigtländer*[6]) und *Tietzen-Hennig*[7]) hatten gezeigt, dass sich eine feste Gelatinelösung in Bezug auf ihre Diffusions- und elektrischen Eigenschaften ähnlich wie Wasser verhält.

Bei dieser Methode war es möglich, eine beliebig grosse Diffusionsfläche zu wählen, dadurch die Versuchsdauer verhältnismässig kurz zu machen und auch Strömungen, die durch Dichteänderung des Wassers entstehen, zu vermeiden.

Es ergab sich für eine 20 prozentige Gelatinegallerte ein Absorptionskoeffizient, der kaum merklich verschieden von dem für Wasser war. Das *Exner*'sche Gesetz wurde annähernd bestätigt gefunden, mit Ausnahme von Sauerstoff, der wahrscheinlich, ebenso wie dies bei Kautchuk der Fall ist, sich langsam mit der Gelatine verbindet.

Da die erwähnten Versuche von *Exner* für Ätherdampf eine so starke Abweichung ergaben, unternahm ich es auf Anregung des Herrn *Prof. Dr. A. Hagenbach*, den Äther und einige andere Dämpfe auf Grund des *Exner*'schen Gesetzes zu prüfen.

Auch bestimmte ich noch den Diffusionskoeffizienten des Ammoniaks, da die bis jetzt publizierten Werte[8]) erheblich von einander abweichen, und die *Exner*'schen Versuche, die einen dem Gesetze theoretisch am nächsten liegenden Wert ergaben, wegen der grossen Schwierigkeit der Ablesung eine Nachprüfung verlangen; handelte es sich doch darum, den Anfangs- und Enddurchmesser von Seifenbläschen abzulesen, der sich in der Zeit von einer halben bis einer Sekunde von 18 mm auf 0,5 mm verkleinert hatte.

---

[1]) *J. Pranghe.* Diss. Bonn. 1877.
[2]) *G. Hüfner.* Wied. Ann. *60.* 134. 1897.
[3]) *A. Hagenbach.* Wied. Ann. *65.* 673. 1898.
[4]) *Pringsheim.* Z. f. physik. Chemie *17.* 473. 1895.
[5]) *Hoppe-Seyler.* Z. f. physik. Chemie *19.* 411. 1894.
[6]) *F. Voigtländer.* Z. f. physik. Chemie *3.* 313 1889.
[7]) *Tietzen-Hennig.* Wied. Ann. *35.* 467. 1888.
[8]) *Johannes Müller.* Wied. Ann. *43.* 554. 1891. *Fr. Exner.* l. c. *A. Hagenbach.* l. c.

Vorversuche.

Es handelt sich darum, zu bestimmen, wie viel Gas reduziert auf 0° und 760 mm Druck bei einer gegebenen Temperatur durch einen Würfel von 1 cm Kante im Tage hindurchwandert.

Wie Herr *Hagenbach,* benützte ich eine runde durchlöcherte Messingplatte als Träger der Gelatine.

Von einer Agar-agargallerte sah ich ab, obwohl sie eine höhere Temperatur aushält als Gelatinegallerte, da sie schlecht an glatten Oberflächen haftet. *Voigtländer*[1]) konnte sogar ein Vordringen des Gases zwischen der Gallerte und der Glaswand konstatieren.

Um einen Überblick über die Grössenverhältnisse des nachher zu konstruierenden Apparates zu bekommen und die Fehlerquellen kennen zu lernen, die dabei zu vermeiden waren, fertigte ich mir zuerst den hier angegebenen Apparat an.

Eine Buchenholzplatte von 16,5 mm Dicke wurde mit 151 Löcher von 5 mm Durchmesser versehen, die nachher mit Gelatine gefüllt wurden. Um eine Absorption von Wasser aus der Gelatine in das Holz, und um ein Einwirken der im Holz enthaltenen Gerbsäure auf die Gelatine zu verhindern, wurde die Platte mit Schellack imprägniert, nochmals abgedreht und ausgebohrt. Am Rande der Platte war eine Rinne ausgedreht, worin ich ein flaches Blechgefäss mit Wachskolophoniumkitt befestigen konnte.

Das Gefäss stand mit einer umgebogenen Messingröhre in Verbindung, worin ein Glasrohr von ungefähr 9 mm² Querschnitt mit einem Dreiweghahn festgekittet war. Ein zweites abschliessbares Messingrohr ermöglichte es, das Gefäss mit dem Gas durchzuspülen.

Das Ganze stand bis zum obern Rand der Platte in einem Behälter mit Wasser.

Durch den Dreiweghahn war es möglich das Glasrohr abzuschliessen, um die Diffusionsgeschwindigkeit des Gases durch einen Flüssigkeitstropfen im Rohr beobachten zu können.

Da der Inhalt des Messrohres im Verhältnis zu dem des Gefässes ziemlich klein war, und ich das Gefäss nicht zu klein machen durfte, um durch die Gegendiffusion von Luft während der Ablesung keine wesentliche Verminderung der Partialspannung des Äthers zu bekommen, wählte ich einen Petroleumtropfen als wandernden Verschluss und Index. Petroleum hat gegenüber dem Quecksilber den Vorzug, dass seine Kapillarkonstante und sein spezifisches Gewicht kleiner sind und also ein kleinerer Überdruck genügt, um den Tropfen zu verschieben.

Der Fehler, welcher durch Diffusion von Äther durch den Tropfen entstand, war sehr klein und konnte jedesmal aus der Geschwindigkeit bei verschlossener Röhre bestimmt werden.

[1]) *F. Voigtländer.* Z. f. physik. Chemie *3.* 316. 1889.

Bei der Kalibrierung des Rohres wurde das Volumen Petroleum, das nach Benetzung des Glases durch den Tropfen an der Wand hängen blieb, berücksichtigt.

Um mich zu überzeugen, dass der Äther die Gelatine nicht angreift, extrahierte ich ein Blättchen trockner Gelatine, das ich vorher genau gewogen hatte, mit Äther. Nach dem ersten Mal war eine unbedeutende Gewichtsverringerung wahrzunehmen; bei wiederholter Extraktion blieb das Gewicht des Blättchens konstant. Die zuerst auftretende Gewichtsabnahme glaube ich auf einen Wasserverlust der Gelatine zurückführen zu müssen und annehmen zu dürfen, dass eine Einwirkung des Äthers auf die Gelatine *nicht* stattfindet.

Da bei 15- und 20 prozentigen Gelatinegallerten durch Verdampfung und Heruntersinken von Wasser leicht eine zähe Schicht von höherer Konzentration entsteht, welche der Diffusion einen viel grösseren Widerstand entgegensetzt, und es mir daran lag eine möglichst kleine Abweichung von reinem Wasser zu haben, stellte ich meine Versuche mit einer 5 prozentigen Gallerte an. Dieselbe erwies sich noch genügend starr, um zu Versuchen dienen zu können. Der Wasserverlust war dabei nicht merklich grösser als bei höhern Konzentrationen.

Zur Herstellung der Lösung benützte ich die im Handel käufliche Gelatine. Damit die Unreinheiten sich an der Oberfläche und am Boden sammeln konnten, liess ich die Lösung eine Weile unter Abschluss in einem erwärmten Gefäss stehen.

Um die Platte mit Gelatine zu füllen, wurde diese etwas vorgewärmt in die Lösung getaucht und nach dem Erstarren auf beiden Seiten abgeschabt. Die Unebenheiten an der Oberfläche wurden durch ein kurzes Erhitzen mit der Bunsenflamme beseitigt.

Während der Versuche war immer ein Durchsickern von Wasser nach unten aus der Gelatine in das Gefäss wahrzunehmen; deshalb stellte ich die Platte vertikal.

Kleinere Temperaturschwankungen der äusseren Luft und des im Gefäss enthaltenen Gases verursachten sofort eine unregelmässige Bewegung des Tropfens. Diese Fehlerquelle beseitigte ich, indem ich auch an der Luftseite der Platte ein Gefäss anbrachte und sowohl das Gas als die Luft vorher durch Kühlschlangen führte.

Die Temperatur war nun an beiden Seiten der Platte gleich und konstant und ich konnte einen stationären Zustand der Diffusion erwarten.

Die Geschwindigkeit des Tropfens war eine zweckmässige, sodass ich ohne weiteres die Dimensionen meines definitiven Apparates bestimmen konnte.

Diffusionsversuche.

a. Kohlensäure.

Zuerst musste ich den Wert der Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäure nach einer absoluten Methode bestimmen, da die eine Methode für die Ermittelung der Diffusionsgeschwindigkeit des Äthers auf einem Vergleich mit derjenigen der Kohlensäure beruhte.

An Hand nachstehender Figur 1 will ich den Apparat etwas ausführlicher beschreiben.

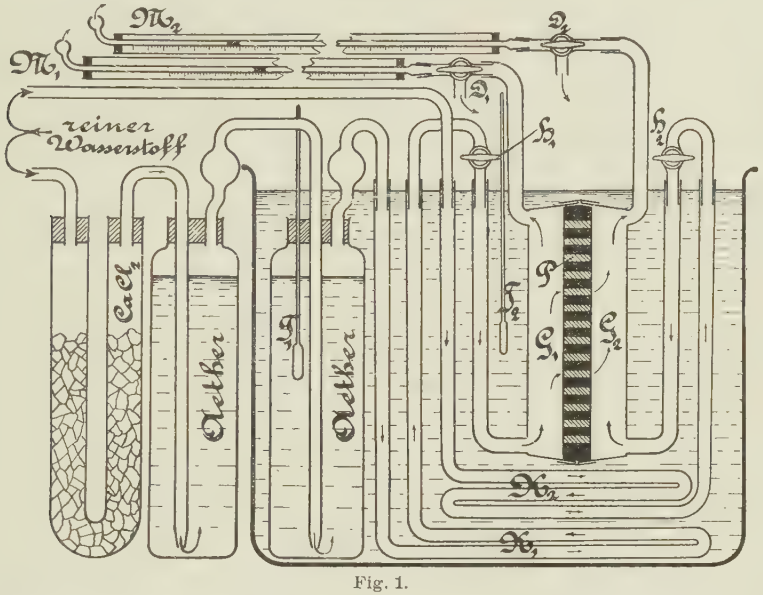

Fig. 1.

Auf die Platte P wurden die Gefässe G_1 und G_2 festgekittet. Eines dieser Gefässe wurde mit dem zu untersuchenden Gas, das andere mit reiner Luft durchgespült. Die durch die Diffusion verursachte Volumenänderung wurde mittels Petroleumtropfen in den Messröhren M_1 und M_2 beobachtet. Hinter den Messröhren waren Millimeterskalen angebracht, um die Länge des vom Tropfen durchlaufenen Weges zu messen.

Bevor die Gase in die Gefässe eintraten, wurden sie durch Kühlschlangen K_1 und K_2 auf die Temperatur der Gefässe gebracht. Das Ganze stand in einem Behälter mit Wasser von Zimmertemperatur, die Temperaturschwankungen betrugen höchstens einige zehntel Grad.

Die Dicke der Platte betrug 11,0 mm, die Zahl der Löcher 187 und deren Durchmesser 5,18 mm. Sämtliche Löcher wurden auf der Drehbank gebohrt und nachher von der andern Seite wieder ausgedreht, damit man sicher war, dass dieselben nicht mehr konisch waren. Dann wurden sie mittels einer feinen Reibale ausgerieben und die Durchmesser verglichen. Hierzu bediente ich mich eines schwach konisch abgedrehten

Stahlstäbchens das ich in die Löcher schob. Die mittlere Dicke der Platte wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen.

Die Ränder der Platte und der Gefässe waren konisch abgedreht. Bei der Zusammensetzung des Apparates wurde der Rand der Platte mit einer sehr konzentrierten Gelatinelösung bestrichen und dann die vorgewärmten Gefässe fest aufgedrückt. Zum Kitten gebrauchte ich Gelatine, da fast alle andern Kitte von Äther angegriffen werden. Schliesslich wurde dann der Kitt durch einen Gummiring gegen das Eindringen von Wasser geschützt.

Die kalibrierten Messröhren M_1 und M_2 waren durch Schliffe mit den Gefässen verbunden. Beide Röhren waren mit Dreiweghahnen D_1 und D_2 versehen, wodurch es möglich war die Gase direkt nach aussen strömen zu lassen. An den Enden der Röhren waren Kügelchen angeblasen, die es ermöglichten die Röhren mit Gas durchzuspülen, ohne den Petroleumtropfen zu erneuern.

Um die Art der Untersuchung klar zu machen, will ich einen Versuch, der mit Kohlensäure angestellt wurde, etwas näher beschreiben.

Nachdem das Gefäss G_1 mit dem *Kipp*'schen Apparat in Verbindung gebracht war, wurde das Gefäss und die angeschlossene Röhre mit Kohlensäure durchspült. Vor dem Eintritt in den Apparat wurde das Gas durch Waschflaschen mit Schwefelsäure und Wasser geleitet.

Abends wurde dann das Gefäss gegen aussen mit dem Dreiweghahn D_1 abgeschlossen und in Verbindung mit dem *Kipp*'schen Apparat gelassen.

Damit die Konzentration des Gases auf der andern Seite der Gelatineschicht Null blieb, wurde fortwährend ein schwacher Luftstrom durch das Gefäss G_2 geleitet. Diese Luft war vorher von Kohlensäure befreit worden, indem ich sie durch Kalklösung und hernach noch durch Wasser leitete.

Durch die Gegendiffusion von Luft wurde die Partialspannung des Gases nur wenig verringert, da nach den Versuchen von *Exner*[1]) noch keine 0,4 cm^3 pro Tag hineindiffundierten, sodass die hierdurch verursachte Sättigungsabnahme weniger als 0,3 % betrug, da das Gefäss einen Inhalt von ungefähr 138 cm^3 hatte.

Am nächsten Morgen wurde dann wieder der Kohlensäurestrom durchgeleitet und das Kügelchen am Ende des Messrohres M_1 mit Petroleum gefüllt, damit der Tropfen sich mit Kohlensäure sättigen konnte.

Um eine Messung zu machen wurde das Gefäss G_1 durch den Hahn H_1 abgeschlossen und mittels des Dreiweghahnes D_1 mit dem Messrohr in Verbindung gebracht.

Von Zeit zu Zeit wurden dann Ablesungen gemacht, bis ich eine konstante Geschwindigkeit bekam.

[1]) *Fr. Exner*. l. c.

War am Anfang die am Rohr M_1 abgelesene Volumenabnahme gleich der am Rohr M_2 abgelesenen Volumenzunahme, so konnte ich sicher sein, dass der Zustand stationär geworden war und mit der Versuchsreihe beginnen.

Die Messungen wurden nur mit dem Rohr M_1 ausgeführt, da es sonst unmöglich gewesen wäre, die Konzentration des Gases an der Luftseite der Schicht auf Null zu halten.

Sei q die Gasmenge, die durch die Oberfläche O geht in der in Minuten gerechneten Zeit m. Es ist q ausser von O und m auch direkt vom Konzentrationsgefälle in der Schicht abhängig. Setzen wir den Sättigungsgrad auf der einen Seite der Schicht gleich Null, so ist das Gefälle direkt vom Sättigungsgrad auf der andern Seite, nach dem *Henry-Dalton*'schen Gesetz also von dem Partialdruck des Gases abhängig, ausserdem ist das Gefälle umgekehrt proportional der Dicke d der Schicht. Das hindurchdiffundierte Volumen ist dann noch auf 760 mm zu reduzieren, also mit $\frac{b}{760}$ zu multiplizieren. Nennen wir das hindurchdiffundierte, auf 0° und 760 mm reduzierte Volumen v, so ist:

$$v = q \frac{d}{O} \cdot \frac{1440}{m} \cdot \frac{b}{760} \cdot \frac{760}{p} \cdot \frac{1}{1+\frac{t}{273}} \text{ cm}^3$$

In dieser Formel stellt 1440 die Anzahl Minuten im Tag, p den Partialdruck des Gases und b den Barometerstand vor. d und O sind in cm resp. cm^2 auszudrücken. In dieser Gleichung sind d und O Konstante, die ich der Einfachheit halber durch ihre Zahlenwerte ersetzen werde.

Am Ende der Versuche war fast immer eine geringe Wölbung der Gelatine wahrzunehmen, auf der einen Seite war sie etwas aufgequollen, während sie auf der andern Seite etwas zusammengeschrumpft war, sodass die Dicke der Schicht ungefähr gleich blieb. Der hierdurch verursachte Fehler macht höchstens ein bis zwei Prozent aus.

Die Platte hatte eine Dicke von 1,10 cm und besass 187 Löcher von 5,18 mm mittlerem Durchmesser. Die gesamte Oberfläche der Gelatineschicht betrug also:

$$O = 187 \cdot \frac{\pi}{4} (0{,}518)^2 = 39{,}41 \text{ cm}^2$$

Setzen wir diese Zahlen in die vorher abgeleitete Formel ein, so bekommen wir:

$$v = q \frac{1{,}1}{39{,}41} \cdot \frac{1440}{m} \cdot \frac{b}{p} \cdot \frac{1}{1+\frac{t}{273}} \text{ cm}^3$$

Die beiden Röhren, die zur Messung der Volumenänderung dienten, wurden durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert. Es entsprach für das Rohr M_1 ein cm Länge einem Volumen von 0,08643 cm^3 vor der

Benetzung mit Petroleum, nach der Benetzung einem Volumen von 0,08524 cm^3.

Bei der Kalibrierung des Rohres M_2 ergab sich für 1 cm Rohrlänge ein Volumen von 0,08515 cm^3 ohne, und ein Volumen von 0,08409 cm^3 bei Benetzung.

Die Eigengeschwindigkeit des Tropfens infolge der Absorption des Gases in Petroleum war nach vollständiger Sättigung des Petroleums meistens so klein, dass sie nicht in Betracht kam. Sie wurde jedenfalls vor und nach den Versuchen kontrolliert.

Damit das an der Wand haftende Volumen Petroleum möglichst konstant war, wurden die Messröhren ein wenig geneigt aufgestellt.

Die Ergebnisse der Versuche mit Kohlensäure sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Zur Abkürzung nennen wir:

l die Länge des vom Tropfen durchlaufenen Volumens in cm,
m die Zeit in Minuten und Sekunden,
b den Barometerstand,
p die Partialspannung des Gases,
s die Partialspannung des Wassers, und
t die Temperatur.

l	m	$\frac{m}{l}$	b	p = b — s	t
20 cm	55 m 52 s	2 m 47,6 s			
15 »	42 m 02 s	2 m 48,1 s	743,8 mm	729,9 mm	16,3°
25 »	69 m 20 s	2 m 46,4 s			
$\Sigma l = 60$ cm	$\Sigma m = 167$ m 14 s	2 m 47,2 s	743,8 mm	729,9 mm	16,3°

Ein zweiter Versuch mit frischer Gelatine ergab folgendes Resultat:

l	m	$\frac{m}{l}$	b	p = b — s	t
72 cm	202 m 17 s	2 m 48,6 s	744,6 mm	731,0 mm	16,0°

Ein dritter Versuch wieder mit frischer Gelatine:

l	m	$\frac{m}{l}$	b	p = b — s	t
26 cm	72 m 05 s	2 m 46,3 s	743 mm	730 mm	15,3°

Nach dieser Ablesung wurde wieder während 15 m frische Kohlensäure durchgeleitet mit folgendem Resultat:

l	m	$\frac{m}{l}$	b	p = b — s	t
6 cm	16 m 41 s	2 m 46,8 s	743 mm	730 mm	15,3°

Nehmen wir aus allen beobachteten Zahlen den Mittelwert, so finden wir folgendes Ergebnis:

l	m	b	p = b — s	t
164 cm	7 St. 38 m 17 s	744 mm	730 mm	16°

Ein Länge von 164 cm des Messrohres entspricht einem Volumen von

$$164 \cdot 0{,}08524 = 13{,}98 \text{ cm}^3.$$

Setzen wir nun diese Werte in die vorher abgeleitete Gleichung ein, so ist:

$$v = 13{,}98 \frac{1{,}1}{39{,}41} \cdot \frac{1440}{458{,}28} \cdot \frac{744}{730} \cdot \frac{273}{289} \text{ cm}^3$$

$$= 1{,}179 \text{ cm}^3.$$

Da nach den *Exner*'schen Versuchen die Kohlensäure 45,1 mal so schnell als die Luft diffundiert, so sind während der Beobachtungszeit $\frac{v}{45{,}1} = 0{,}027$ cm³ Luft pro cm² in das Gefäss hinausdiffundiert. Das hinausdiffundierte Volumen Kohlensäure ist also: 1,179 + 0,028 = **1,207 cm³**

Der mittlere Fehler beträgt ungefähr 0,1 %.

b. Äthyläther.

Die Diffusionsversuche mit Äther wurden analog den Versuchen mit Kohlensäure ausgeführt. Der Ätherdampf wurde unter Partialdruck in das Gefäss geleitet, indem ich den in einem *Kipp*'schen Apparat hergestellten Wasserstoff durch zwei mit Äther gefüllte Waschflaschen strömen liess.

Beide Flaschen enthielten Stahlwolle, um die Sättigung des durchgeleiteten Wasserstoffs zu befördern. Die letzte der beiden Flaschen stand im gleichen Behälter wie der Apparat.

Das Thermometer T_1 gab die Temperatur an, die für die Partialspannung des Äthers in Rechnung gebracht werden musste. *Ramsay* und *Young* geben für die Tension des Äthers folgende Werte an:

Temperatur	Druck
— 10°	111,81 mm
0°	184,90 »
+ 10°	291,78 »
20°	442,36 »
30°	647,92 »
40°	921,18 »

Aus diesen Zahlen konstruierte ich die Spannungskurve, um die Spannungen für die in Betracht kommenden Temperaturen zu ermitteln. Die daraus erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle angegeben:

Temperatur	Druck
14°	344 mm
15°	359 »
16°	374 »
17°	390 »
18°	407 »
19°	425 »

Durch die Verdampfung des Äthers war die am Thermometer T_1 abgelesene Temperatur immer ein klein wenig niederer als die des Bades, sodass ein Kondensieren des Äthers im Gefäss nicht stattfand.

Ich wählte Wasserstoff als Verdünnung des Ätherdampfes wegen seiner kleinen Diffusionsgeschwindigkeit. Derselbe wurde, nachdem er den *Kipp*'schen Apparat verlassen hatte, in einer Flasche mit destilliertem Wasser ausgewaschen und bevor er durch den Äther geleitet wurde, in einem Chlorcalciumrohr getrocknet um eine Vermischung des Äthers mit Wasser zu verhindern.

Um den Äther von Alkohol und Wasser zu befreien, liess ich denselben mit Natriumdraht zusammen einen Tag stehen, um ihn am nächsten Tag über Natrium zu destillieren. Der Äther den ich bei den Experimenten gebrauchte, wurde überdestilliert zwischen 33,8° und 34,6°. (Siedepunkt = 34,9°).

Vor jeder Versuchsreihe wurde die Gelatineschicht erneuert.

Die Resultate der verschiedenen Versuche sind in folgender Tabelle angegeben:

l	m	$\frac{m}{l}$	b	p	t
40 cm	50 m 10 s	1 m 15,2 s		363,5 mm	15,3°
72 »	86 m 26 s	1 m 12,0 s	740 mm	360,5 »	15,1°
104 »	124 m 43 s	1 m 12,0 s		407 »	18,0°
Σl = 216 cm	Σm = 261 m 19 s	1 m 12,6 s	740 mm	pm = 382 mm	tm = 16,5°

216 cm Rohrlänge entsprechen einem Volumen von

$$q = 216 \cdot 0{,}08524 = 18{,}41 \text{ cm}^3.$$

Setzen wir jetzt die gefundenen Werte in die Gleichung ein; so beträgt das durch 1 cm³ hindurchdiffundierte Volumen pro Tag:

$$v = 18{,}41 \cdot \frac{1{,}1}{39{,}41} \cdot \frac{1440}{261{,}3} \cdot \frac{740}{382} \cdot \frac{273}{289{,}5} \text{ cm}^3 = \mathbf{5{,}17} \text{ cm}^3$$

Der mittlere Fehler beträgt hier 1,5 %.

Die Gegendiffusion von Wasserstoff ist so unbedeutend, dass sie nicht in Betracht kommt.

Während der Ablesung war eine Verlangsamung der Diffusion zu beobachten. Ich schreibe dies dem Umstande zu, dass der Wasserstoff,

womit der Dampf vermischt war, infolge der kleinern Diffusionsgeschwindigkeit an der Oberfläche zurück bleibt und so eine Verringerung der Partialspannung des Äthers an der Grenzschicht verursacht. Da es schwer zu entscheiden bleibt, in wie weit die vorher beschriebene Wirkung des Wasserstoffs im Gemisch auf die Diffusion von Einfluss ist, entschloss ich mich, den Diffusionskoeffizienten des Ätherdampfes noch nach einer andern Methode zu bestimmen.

Bei der folgenden Bestimmung wurde das durchdiffundierte Quantum Ätherdampf durch Wägung gemessen.

Damit die Diffusion rasch genug vor sich gehen konnte, war ich gezwungen eine verhältnismässig dünne Gelatineschicht zu gebrauchen.

Um dieser Schicht die nötige Festigkeit zu geben, wurde sie von einem Silberdrahtnetz gehalten. Dadurch war es unmöglich, die freie Diffusionsfläche direckt zu bestimmen und ausserdem hätte ein kleiner Fehler bei der Messung der Schichtdicke eine grosse Ungenauigkeit des Resultates zur Folge gehabt.

Deshalb wurde vor und nach den Versuchen mit Äther, das hindurchdiffundierende Volumen Kohlensäure bestimmt, deren Diffusionsgeschwindigkeit ich bereits kannte, und aus beiden Versuchen der Mittelwert in Rechnung gebracht. Die Zusammenstellung des Apparates ist in Fig. 2 angegeben.

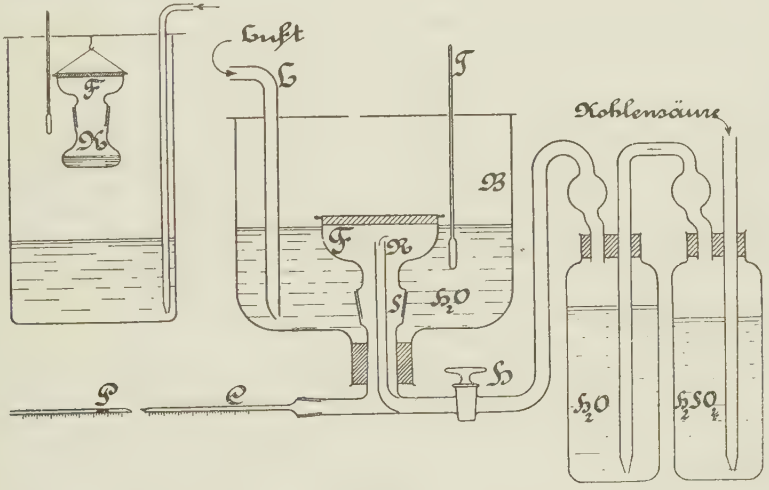

Fig. 2.

Die ungefähr 3 bis 5 mm dicke Gelatineschicht wurde getragen, durch ein Silberdrahtnetz das am Rande des flachen Trichters F, eingeschmolzen war. Mittels eines Schliffes konnte ein Kölbchen K angehängt werden, welches die Flüssigkeit enthielt. Das Ganze wurde in einem Zylinderglas aufgehängt, durch welches ein langsamer Strom von

mit Wasser gesättigter Luft geleitet wurde, Ein Loch im Deckel liess das Thermometer zur Beobachtung der Temperatur durch. Aus dieser wurde die Partialspannung des Dampfes ermittelt.

Um das hindurchdiffundierende Volumen Kohlensäure zu finden, konstruierte ich mir folgenden Apparat:

Am Boden des gläsernen Behälters B, (siehe Fig. 2) befand sich ein Glasschliff, S, der T förmig auf ein Rohr angeblasen war, dessen eines Ende mit der Kohlensäurequelle und das andere Ende mittels eines Schliffes mit einer kalibrierten Kapillare C in Verbindung stand. Auf den Schliff S konnte der Trichter mit der Gelatineschicht aufgesetzt werden. In dem vertikalen Rohr steckte ein engeres dünnwandiges Röhrchen R, dessen erweitertes Ende gegen die Richtung des Kohlensäurestromes umgebogen war, um dadurch eine Zirkulation der Kohlensäure im Trichter hervorzurufen. Der Behälter war mit einem Deckel versehen, in welchem sich Öffnungen für das Thermometer T und das Glasrohr L befanden. Dieses Rohr dessen Mündung unter dem Wasserspiegel lag, diente zum Durchleiten von Luft, um die herausdiffundierte Kohlensäure zu verdrängen und die Luft im Behälter mit Wasser zu sättigen. Die Kapillare C und das T Rohr waren mittels etwas weitern Glasröhren gegen Temperaturschwankungen geschützt.

Um eine Beobachtung zu machen, wurde der Hahn H zugedreht und an der Skala hinter der Kapillaren den vom Petroleumtropfen P durchlaufenen Weg abgelesen.

Die Kapillare, die als Messrohr diente, wurde wieder durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert. Es ergab sich auf 1 cm Länge ein Volumen von 0,02801 cm^3. Durch Benetzung der Wand mit Petroleum wurde das Volumen reduziert auf 0,02786 cm^3 pro cm Länge.

Da mit dem aus dem Kölbchen hinausdiffundierenden Ätherdampf auch noch Wasser aus der Gelatine durch Verdampfung entweicht, wurde jedesmal vor und nach dem Versuche mit Äther der Wasserverlust bestimmt. Damit die Verdampfung des Wassers unter den gleichen Umständen stattfand wie während der Diffusion, wurde das Kölbchen an den Trichter angesetzt.

Den Gang dieser Versuche will ich hier kurz wiedergeben:

Nachdem der Trichter mit einer Gelatineschicht versehen war, wurde er mit dem Kölbchen gewogen und während eines halben Tages in das zylindrische Gefäss aufgehängt. Nachher wurde er wieder gewogen und so der Gewichtsverlust bestimmt, welcher pro Stunde durch die Verdampfung des Wassers hervorgerufen wird. Die Wägungen mussten wegen der schnellen Verdampfung in der trockenen Zimmerluft rasch ausgeführt werden.

Durch mehrere, in verschiedenen Zeitintervallen ausgeführte Wägungen, überzeugte ich mich, dass die Gewichtsabnahme durch Ver-

dampfung fast genau proportional der Zeit war. Die Abweichungen von der Proportionalität waren so klein, dass sie die Beobachtungsfehler nicht überstiegen.

Nach diesen Wägungen wurde das Kohlensäurevolumen beobachtet, das durch die Schicht hindurchdiffundierte. Dann wurde der Trichter ohne Kölbchen in das Glasgefäss aufgehängt, um der Kohlensäure Gelegenheit zu geben hinauszudiffundieren. Ein bis zwei Stunden später wurde dann der Trichter mit Ätherdampf durchgespült und mit dem halbgefüllten Kölbchen aufgehängt, bis ich annehmen konnte, dass das Konzentrationsgefälle in der Schicht konstant geworden war. Es wurde dann die durch Diffusion und Verdampfung verursachte Gewichtsabnahme bestimmt.

Zum Schluss wurde der Versuch mit Kohlensäure wiederholt und wieder die Gewichtsabnahme des Wassers in der Gelatine gemessen. Beide Messungen ergaben fast die gleichen Werte, wie vor dem Versuch mit Äther.

Die Resultate waren folgende:

1. Versuch.

In 81 m 58 s durchlief der Tropfen eine Rohrlänge von 86 cm. Der Barometerstand war 739,6 mm, die Temperatur 17,7°. Das pro Stunde durch die Schicht diffundierte Volumen Kohlensäure reduziert auf 0° und 760 mm, und mit Berücksichtigung der Spannung des Wassers, die 15 mm mass, betrug also:

$$\frac{3600}{4918} \cdot 86 \cdot 0{,}02786 \cdot \frac{273}{290{,}7} \cdot \frac{739{,}6}{724{,}6} \text{ cm}^3$$

$$= 1{,}683 \text{ cm}^3/\text{Stunde}.$$

Es ist jetzt das hinausdiffundierte Volumen Ätherdampf zu ermitteln. Folgende Tabelle gibt die verschiedenen Gewichtsabnahmen bei der mittleren Temperatur t und dem mittleren Partialdruck p an.

Gewichtsabnahme pro Stunde an:			t	p
Äther + Wasser	Wasser	Äther		
0,0241 gr	0,012 gr	0,0121 gr	18,3°	412 mm

Ein Grammolekül eines Gases nimmt nun bekanntich nach dem *Avogadro*'schen Gesetz bei 0° und 760 mm ein Volumen ein von 22,39 l.

22,39 l Ätherdampf wiegen also 74,1 gr. Eine Gewichtsabnahme von 0,001 gr. entspricht also einem hinausdiffundierten Volumen Dampf von 0,3022 cm³.

Um das pro Tag bei 760 mm durch 1 cm³ Gelatinegallerte hindurchdiffundierte Volumen Ätherdampf zu finden, haben wir also das pro Stunde durchdiffundierte Volumen Ätherdampf mit $\frac{760}{p}$ zu multiplizieren, durch das pro Stunde hindurchgegangene Volumen Kohlensäure zu dividieren

und diesen Quotienten mit dem Volumen der Kohlensäure zu multiplizieren, das pro Tag durch 1 cm³ Gallerte wandert.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Volumen Äther pro Stunde bei 412 mm	Volumen Äther pro Stunde bei 760 mm	Volumen Kohlensäure pro Stunde bei 760 mm	Volumen Äther / Volumen CO_2	Volumen Kohlensäure pro Tag durch 1 cm³	Volumen Äther pro Tag durch 1 cm³
3,657 cm³	6,746 cm³	1,683 cm³	4,009	1,207 cm³	4,838 cm³

2. Versuch.

Der Tropfen durchlief 16 cm in 13 m 54 s bei 19,8° und 742,5 mm. Bei 19,8° ist die Spannung des Wassers 17,3 mm. Der Partialdruck der Kohlensäure 725,2 mm. Das durchdiffundierte Volumen Kohlensäure beträgt also:

$$\frac{3600}{834} \cdot 16 \cdot 0{,}02786 \cdot \frac{273}{292{,}8} \cdot \frac{742{,}5}{725{,}2}\ \text{cm}^3 = 1{,}837\ \text{cm}^3 / \text{Stunde}$$

Gewichtsabnahme pro Stunde an:			t	p
Äther + Wasser	Wasser	Äther		
0,0331 gr	0,0218 gr	0,0113 gr	19°	425 mm

Volumen Äther pro Stunde bei 425 mm	Volumen Äther pro Stunde bei 760 mm	Volumen Kohlensäure pro Stunde bei 760 mm	Volumen Äther / Volumen CO_2	Volumen Kohlensäure pro Tag durch 1 cm³	Volumen Äther pro Tag durch 1 cm³
3,415 cm³	6,107 cm³	1,837 cm³	3,324	1,207 cm³	4,013 cm³

3. Versuch.

24 cm des Rohres wurden durchlaufen in 21 m 15 s bei 16,2° und 738 mm. Die Spannung des Wasserdampfes bei 16,2° = 13,8 mm, die Partialspannung der Kohlensäure beträgt also 724,2 mm. Das hindurchdiffundierte Volumen Kohlensäure:

$$\frac{3600}{1275} \cdot 24 \cdot 0{,}02786 \cdot \frac{273}{289{,}2} \cdot \frac{738}{724{,}2}\ \text{cm}^3 = 1{,}816\ \text{cm}^3 / \text{Stunde}$$

Gewichtsabnahme pro Stunde an:			t	p
Äther + Wasser	Wasser	Äther		
0,0183 gr	0,0070 gr	0,0113 gr	17°	390 mm

Volumen Äther pro Stunde bei 390 mm	Volumen Äther pro Stunde bei 760 mm	Volumen Kohlensäure pro Stunde bei 760 mm	Volumen Äther / Volumen CO_2	Volumen Kohlensäure pro Tag durch 1 cm³	Volumen Äther pro Tag durch 1 cm³
3,415 cm³	6,655 cm³	1,816 cm³	3,664	1,207 cm³	4,423 cm³

Als Mittel aus den letzten drei Versuchen ergibt sich ein Volumen von: $v = 4{,}42\ cm^3$.

Der mittlere Fehler beträgt 5,4 %.

c. Äthylchlorid.

Der Siedepunkt des Äthylchlorids liegt unter Zimmertemperatur (11,2°). Es konnten deshalb die Diffusionsversuche nur nach der ersten Methode ausgeführt werden, weil bei der zweiten Methode die Gelatineschicht durch den hohen Sättigungsdruck zerreissen würde. Der Äthylchloriddampf wurde unter Atmosphärendruck durch den Apparat geleitet. Dazu wurde die Flasche mit Äthylchlorid in ein Wasserbad von 15°—16° Temperatur gesetzt und direkt mit dem Kühlschlauch verbunden.

Nach 7—8 Stunden konnte dann mit den Versuchsreihen begonnen werden. Bei jeder neuen Versuchsreihe wurde die Gelatineschicht erneuert.

Da die Absorption von Äthylchlorid in Petroleum eine ziemlich grosse zu sein scheint, wurde bei den Messungen das Messrohr M_2 gebraucht; der Fehler, verursacht durch die Eigengeschwindigkeit des Tropfens, wurde auf diese Weise ausgeschaltet. Es wurden 4 Versuchsreihen gemacht, in denen der Tropfen 3,17, 5 und 4 cm zurücklegte. Das Ergebnis ist folgendes:

l	Zeit m	Mittlerer Barometerstand	Mittlere Temperatur	Spannung des Dampfes = Barometerstand — Spannung des Wassers
29 cm	53m05s	744,5 mm	16,8°	730,2 mm

29 cm Rohrlänge entsprechen einem Volumen von $29 \cdot 0{,}08409 = 2{,}4386\ cm^3$. Das pro Tag durch 1 cm^3 diffundierte Volumen (siehe pag. 13) beträgt also:

$$v = 2{,}4386 \cdot \frac{1{,}1}{39{,}41} \cdot \frac{1440}{53{,}08} \cdot \frac{744{,}5}{730{,}2} \cdot \frac{273}{289{,}8}\ cm^3 = 1{,}80\ cm^3.$$

Der mittlere Fehler beträgt 2,8 %.

d. Äthylbromid.

Äthylbromid besitzt bei Zimmertemperatur eine noch geringere Partialspannung als Äthyläther. Ausserdem ist der Asorptionskoeffizient verhältnismässig klein, sodass ich es vorzog, den Diffusionskoeffizienten nur nach der zweiten Methode zu bestimmen, da diese gestattet, die Diffusion ununterbrochen während mehreren Stunden wahrzunehmen, und das Sättigungsgefälle in einer dünnen Schicht viel eher konstant wird.

Nach *Regnault* sind die Tensionen des Äthylbromids:

Temperatur	Druck
— 10°	101,54 mm
0°	165,57 »
+ 10°	257,40 »
20°	387,03 »
30°	564,51 »
40°	801,92 »

Hieraus wurden die Spannungen zu den folgenden Temperaturen graphisch ermittelt:

Temperatur	Druck
14°	304 mm
15°	317 »
16°	330 »
17°	343 »
18°	357 »

Die Resultate waren die folgenden: (Über die Methode s. pag. 17 und weiter.)

1. Versuch.

Gewichtsabnahme pro Stunde an:			t	p
Äthylbromid + Wasser	Wasser	Äthylbromid		
0,0195 gr	0,0147 gr	0,0048 gr	16,3°	334 mm

0,001 gr Äthylbromid nimmt ein Volumen ein von 0,2054 cm³.

Volumen Äthylbromid pro Stunde bei 134 mm	Idem bei 760 mm	Volumen Kohlensäure pro Stunde bei 760 mm	$\frac{\text{Volumen } C_2H_5Br}{\text{Volumen } CO_2}$	Volumen Kohlensäure pro Tag durch 1 cm³	Volumen Äthylbromid pro Tag durch 1 cm³
0,986 cm³	2,243 cm³	1,530 cm³	1,466	1,207 cm³	1,77 cm³

2. Versuch.

Gewichtsabnahme pro Stunde an:			t	p
Äthylbromid + Wasser	Wasser	Äthylbromid		
0,0203 gr	0,0170 gr	0,0033 gr	15°	317 mm

Volumen Äthylbromid pro Stunde bei 317 mm	Idem bei 760 mm	Volumen Kohlensäure pro Stunde bei 760 mm	$\frac{\text{Volumen } C_2H_5Br}{\text{Volumen } CO_2}$	Volumen Kohlensäure pro Tag durch 1 cm³	Volumen Äthylbromid pro Tag durch 1 cm³
0,678 cm³	1,625 cm³	1,273 cm³	1,276	1,207 cm³	1,54 cm³

Als Mittelwert aus den beiden Versuchen ergibt sich v = **1,66 cm³**. Mittlerer Fehler = 7 %.

e. Ammoniak.

Wegen der grossen Diffusionsgeschwindigkeit des Ammoniaks musste ich mir einen Apparat anfertigen, mit einer viel kleineren Diffusionsfläche als beim ersten Apparat benutzt wurde.

Auch sollte ich beim neuen Apparat im Stande sein, die Gelatineschicht abzukühlen, da zu Anfang des Durchleitens von Ammoniak durch die Absorption soviel Wärme entwickelt wurde, dass die Gelatine schmolz.

In Fig. 3 ist die Zusammenstellung des Apparates abgebildet.

Ein kurzes zylindrisches Glasrohr R enthielt die Gelatineschicht G.

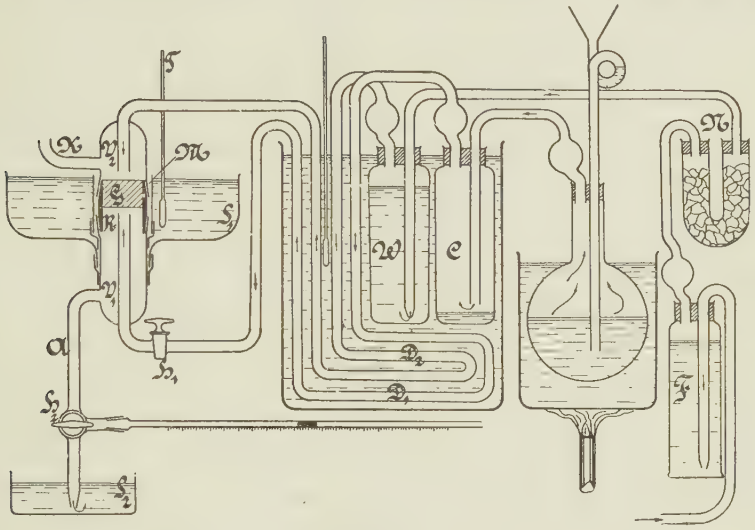

Fig. 3.

An beiden Enden befanden sich Schliffe, die in die Gefässe V_1 und V_2 passten. Um das Fett an den Schliffen zu vermeiden, waren dieselben umgeben von einem Quecksilbermantel M.

Das Ammoniakgas erhielt ich durch langsames Erhitzen einer wässerigen Ammoniaklösung in einem Wasserbad. Dreiviertel Liter lieferten mir genügend Gas, um den Apparat damit während 8—9 Stunden durchzuspülen. In der Flasche C wurde der mit dem Gas entwichene Wasserdampf kondensiert. Um das Ammoniakgas und die Luft auf Zimmertemperatur zu bringen, wurden sie vor Eintritt in den Apparat durch Kühlschlangen D_1 und D_2 geleitet.

Der Luftstrom, den ich mittels eines Trommelgebläses herstellte, wurde zuerst von Kohlensäure befreit, indem ich ihn durch eine Waschflasche F mit Kalilauge und ein Rohr N mit Natronkalk leitete. In der Flasche W wurde die Luft alsdann wieder mit Wasser gesättigt.

Da das Ammoniak eine geringere Dichte hat als die Luft, wurde sie in das untere Gefäss eingeleitet. Um zu prüfen, ob das Ammoniak luftfrei war, wurde der Strom so stark gewählt, dass es durch das unten

etwas ausgezogene Glasrohr A ausströmte, und durch das in der Schale S_2 enthaltene Wasser absorbiert wurde. War das Ammoniak rein, so wurden die Bläschen sofort ganz absorbiert.

Das durch die Schicht herausdiffundierte Ammoniak, wurde mit dem Luftstrom durch das Rohr K nach aussen abgeführt.

Im Rohr A war ein Dreiweghahn H_2 eingesetzt, der durch einen Schliff mit dem kalibrierten Messrohr verbunden war.

Da der Inhalt des Gefässes V_1 nur ungefähr 5 mal so gross war wie der des Messrohres, wählte ich einen Quecksilbertropfen als Index. Das Rohr wurde so weit geneigt, dass die Reibung des Tropfens der Komponente des Tropfengewichtes in der Richtung des Rohres, gerade das Gleichgewicht hielt.

Zu Anfang des Versuches wurde die Schale S_1 mit Eis gefüllt, um das Schmelzen der Gelatine zu verhüten. Während dieser Zeit wurde auch die Flasche C in Eis gestellt, um einer Kondensation von Wasser an der abgekühlten Gelatine vorzubeugen.

Meine ursprüngliche Absicht war, das an der obern Fläche herausdiffundierende Quantum Ammoniak auf chemischem Wege zu bestimmen. Dazu war das Rohr K verbunden mit einem Zehnkugelapparat, der mit $\frac{1}{10}$ normal Chlorwasserstofflösung gefüllt war.

Damit der Sättigungsgrad an der obern Grenzschicht gleich Null gesetzt werden konnte, musste ich ein Übermass von Luft über die Fläche leiten, durch welche das durchdiffundierte Ammoniak mitgenommen, und in der Chlorwasserstofflösung wieder abgegeben werden sollte. Nach einigen Stunden wurde dann der Apparat auseinandergenommen und durch Titrierung mit 0,1 normal Kalilauge die gebundene Menge des Ammoniaks bestimmt. Die Lösungen wurden durch Vergleich mit einer 0,1 normal Kaliumtetraoxalatlösung hergestellt. Als Indikator gebrauchte ich Methylorange.

Alle Verbindungen waren durch mit Quecksilber umhüllte Glasschliffe hergestellt und der obere Teil des Apparates vor Anfang des Versuches sorgfältig getrocknet.

Trotz grösster Sorgfalt ergaben jedoch diese Messungen schwankende Werte, die nur ungefähr zwei bis drei Zehntel des unten hineindiffundierten Volumens betrugen. Um sicher zu sein, dass diese Fehler nicht von einem Rest von Kohlensäure in der Luft herrühren konnten, wurde durch das obere Gefäss statt Luft elektrolytischer Wasserstoff geleitet; die Resultate blieben jedoch die gleichen. Ich ersetzte nun den Zehnkugelapparat durch ein längeres Rohr, worin ich 28 Kugeln geblasen hatte, und das mehr als 1 Meter lang war, aber wieder ohne den geringsten Erfolg; die erhaltenen Werte blieben stark schwankend und viel zu klein.

Die Schwankungen führe ich auf die verschiedenen Geschwindigkeiten zurück, womit die Luft, resp. der Wasserstoff durch das obere Gefäss geleitet wurde, und vermute, dass das Ammoniak bei so kleiner Partialspannung nur teilweise gebunden wird.

Vor jedem Versuch wurde die Gelatineschicht im Rohr R (siehe Fig. 3) erneuert. Dazu wurde die Gelatinelösung in ein flaches Gefäss gegossen und das Rohr hineingesetzt. Da die Oberfläche dabei konkav wurde, wartete ich mit dem Eintauchen bis die Lösung anfing zu erstarren. Auf diese Weise erhielt ich nur eine schwache Wölbung. Diese wurde nachher kompensiert, indem ich einen Tropfen Gelatinelösung auf die flache obere Seite anbrachte. Im Laufe der Untersuchung sank das Wasser in der Gallerte etwas herunter, sodass die Flächen eine nahezu ebene Gestalt zeigten. Am Anfang und am Ende der Versuche wurde die Dicke der Schicht gemessen, da sie während des Versuches um einige Zehntelmillimeter zunahm. Den Berechnungen wurde die mittlere Dicke zu Grunde gelegt. Nach $2^1/_2$ bis 3 Stunden konnte mit den Ablesungen angefangen werden.

Als Messrohr konnte ich das Rohr M_2 benützen, das ich bereits am ersten Apparat gebraucht hatte. Es entsprach 1 cm Länge einem Volumen von 0,08515 cm³. Der innere Durchmesser des Rohres R das die Gelatineschicht enthielt, betrug 1,35 cm. Die freie Diffusionsfläche betrug also:

$$O = \frac{\pi}{4}\left(1{,}35^2\right) = 1{,}432 \text{ cm}^2$$

Setzen wir diesen Wert in die auf pag. 13 abgeleitete Formel ein, so ergibt sich:

$$v = q\,\frac{d}{1{,}432}\cdot\frac{86400}{m}\cdot\frac{b}{p}\cdot\frac{1}{1+0{,}00367\,t}$$

wo m in Sekunden auszudrücken ist. Da die Dicke der Schicht nicht bei jedem Versuch die gleiche war, ist für d der jeweilige Wert einzusetzen.

Die Resultate waren die folgenden:

1. Versuch.

l	m	b	t	p = b — s	d
240 cm	17 m 22 s	740,5 mm	15,8°	727,1 mm	1,15 cm

240 cm entsprechen einen Volumen q von $240 \cdot 0{,}08515 = 20{,}436$ cm³.

Das pro Tag durch 1 cm³ diffundierende Volumen reduziert auf 0° und 760 mm beträgt also:

$$v = 20{,}436\,\frac{1{,}15}{1{,}432}\cdot\frac{86400}{1042}\cdot\frac{740{,}5}{727{,}1}\cdot\frac{273}{288{,}8} = 1310 \text{ cm}^3.$$

2. Versuch.

l	m	b	t	p = b — s	d
00 cm	72 m 28 s	739,1 mm	15,1°	726,2 mm	1,19 cm

900 cm enthalten ein Volumen q von: $900 \cdot 0{,}08515 = 76{,}635$ cm³.

Es ist also:

$$v = 76 \frac{1{,}19}{1{,}432} \cdot \frac{86400}{4348} \cdot \frac{739{,}1}{726{,}2} \cdot \frac{273}{288{,}1} = \mathbf{1220\ cm^3}.$$

3. Versuch.

l	m	b	t	p = b — s	d
300 cm	27 m 10 s	739,3 mm	13,9°	727,4 mm	1,30 cm

$$q = 300 \cdot 0{,}08515 = 25{,}545 \text{ cm}^3$$

$$v = 25{,}545 \cdot \frac{1{,}3}{1{,}432} \cdot \frac{86400}{1630} \cdot \frac{739{,}3}{727{,}4} \cdot \frac{273}{286{,}9} = \mathbf{1190\ cm^3}.$$

4. Versuch.

l	m	b	t	p = b — s	d
120 cm	10 m 26 s	740,5 mm	13,6°	728,8 mm	1,24 cm

$$q = 120 \cdot 0{,}08515 = 10{,}218 \text{ cm}^3$$

$$v = 10{,}218 \cdot \frac{1{,}24}{1{,}432} \cdot \frac{86400}{626} \cdot \frac{740{,}5}{728{,}8} \cdot \frac{273}{286{,}6} = \mathbf{1180\ cm^3}.$$

Der Mittelwert aus diesen 4 Versuchen beträgt: $v = \mathbf{1225\ cm^3}$.

Der mittlere Fehler = 2,4 %.

Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Ammoniaks eine sehr grosse ist, schien mir dieses Gas sehr geeignet, um den Einfluss der Konzentration der Gelatine auf die Diffusion zu bestimmen. Ich machte deshalb noch einige Versuche mit 10, 15 und 20prozentiger Gelatine:

Versuch mit 10 prozentiger Gelatine.

l	m	b	t	p = b — s	d
540 cm	52 m 45 s	745,6 mm	13,5°	734 mm	1,16 cm

$$q = 540 \cdot 0{,}08515 = 45{,}981 \text{ cm}^3$$

$$v = 45{,}981 \frac{1{,}16}{1{,}432} \cdot \frac{86400}{3165} \cdot \frac{745{,}6}{734} \cdot \frac{273}{286{,}5} = \mathbf{984\ cm^3}.$$

Versuch mit 15 prozentiger Gelatine.

l	m	b	t	p = b — s	d
420 cm	47 m 22 s	744,2 mm	12,8°	733,1 mm	1,10 cm

$$q = 420 \cdot 0{,}08515 = 35{,}763 \text{ cm}^3$$

$$v = 35{,}763 \cdot \frac{1{,}1}{1{,}432} \cdot \frac{86400}{2842} \cdot \frac{744{,}2}{733{,}1} \cdot \frac{273}{285{,}8} = \mathbf{810 \text{ cm}^3}.$$

Versuch mit 20 prozentiger Gelatine.

l	m	b	t	p = b — s	d
660 cm	76 m 16 s	739,5 mm	14,8°	726,8 mm	0,94 cm

$$q = 660 \cdot 0{,}08515 = 56{,}199 \text{ cm}^3$$

$$v = 56{,}199 \cdot \frac{0{,}94}{1{,}432} \cdot \frac{86400}{4576} \cdot \frac{739{,}5}{726{,}8} \cdot \frac{273}{287{,}8} = \mathbf{672 \text{ cm}^3}.$$

Diese Werte zeigen also ein verlangsamtes Abnehmen der Diffusionsgeschwindigkeit bei steigender Konzentration der Gelatine.

Versuche mit Acetaldehyd mussten leider aufgegeben werden, wegen der Polymerisierung desselben.

Absorptionsversuche.

Die *Fick*'sche Gleichung lässt sich für Gase folgenderweise schreiben

$$d\,V = K\,q\,\frac{\partial\,u}{\partial\,x}\,dt$$

worin d V das Volumen darstellt, reduziert auf 0° und 760 mm, das in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit wandert, wenn das Konzentrationsgefälle gleich 1 ist. K stellt hierin ein von der Natur des Gases abhängiges Charakteristikum vor, das wir als den Diffusionskoeffizienten bezeichnen. Die Löslichkeit oder Absorption von Gasen in einer bestimmten Flüssigkeit ist eine verschiedene. Da das durch die Flüssigkeit diffundierende Volumen dem Konzentrationsgefälle, also dem Absorptionskoeffizienten direkt proportional ist, so muss man das durch die Volumeneinheit diffundierende Quantum durch den Absorptionskoeffizienten α dividieren, um den Diffusionskoeffizienten K zu erhalten. Es bleibt also noch die Grösse von α zu bestimmen.

Zur Messung der Absorption von Äthyläther, Äthylchlorid und Äthylbromid, benützte ich einen *Hoffmann*'schen Dampfdichteapparat, dessen Dampfmantel als Wasserbad diente. Die innere Röhre wurde von *Müller* (*Geissler*'s Nachfolger) hergestellt und bei 15° kalibriert. Ein Thermometer neben der innern Röhre gab die Temperatur an.

Um die Durchströmungsgeschwindigkeit des Wassers und damit die Temperatur des Bades besser konstant halten zu können, brachte ich ein Gefäss mit Überlauf an. Zur Herstellung verschiedener Temperaturen benützte ich einen Erwärmungsapparat, wie er beim *Zeiss*'schen Refraktometer verwendet wird.

Es wurde nun Dampf im kalibrierten Rohr über Quecksilber aufgefangen und Druck, Volumen und Temperatur bestimmt. Ersterer wurde mittels eines Kathetometers abgelesen, das auf 1,5 m Distanz aufgestellt war.

Die Gelatine wurde in eine sehr dünnwandige Glaskugel eingefüllt, deren Volumen vorher durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt war. Nach dem Erstarren der Gelatine wurde dann die Kugel zerbrochen und in das Rohr eingeführt. Das Quecksilber fing jetzt an zu steigen und erreichte bei konstanter Temperatur eine maximale Höhe. In der Spannung des Gases war nun auch noch die Tension der Gelatine hinzugetreten, deren Partialspannung bei dem kleinen Druck des Gases nicht ohne weiteres vernachlässigt werden konnte; sie ist von der Spannung des Gemisches zu subtrahieren. Ausserdem war von dem restierenden Volumen der Inhalt der Gelatinekugel abzuziehen.

Die Versuche von *A. Hagenbach*[1]) haben gezeigt, dass die Tension von 20 prozentiger Gelatine nur um wenige Millimeter kleiner ist als die des Wassers, sodass ich für die Tension von 5 prozentiger Gelatine die des Wassers angenommen habe. Schon das früher erwähnte Durchsinken des Wassers durch die Gelatine berechtigte zu dieser Annahme.

Bei der Bestimmung des pro Tag durch 1 cm^3 wandernden Volumens habe ich das Volumen reduziert auf 0^0 und 760 mm und hieraus das hindurchdiffundierte Volumen berechnet für den Fall, dass die Partialspannung auf der einen Seite der Schicht 760 mm betragen hätte.

Wollen wir die Abhängigkeit dieses Volumens von dem pro cm^3 absorbierten Volumen darstellen, so haben wir auch das pro cm^3 absorbierte Volumen auf 0^0 und 760 mm umzurechnen.

Nennen wir das Anfangsvolumen des Gases im Rohr V_1, den Druck p_1 und die Temperatur t_1, und sei nach beendeter Absorption das Volumen V_2, der Druck p_2, so ist der Partialdruck des Gases am Ende p_2—s, wenn s die Tension der Gelatine vorstellt. Das Endvolumen des Gases ist dann V_2—g, worin g das Volumen der Gelatine bedeutet.

Rechnen wir jetzt das Anfangsvolumen V_1 um auf den Druck p_2—s und subtrahieren davon das bleibende Volumen des Gases, so erhalten wir das bei p_2—s mm Druck absorbierte Volumen.

Nach dem *Henry-Dalton*'schen Gesetze ist das absorbierte Volumen unabhängig vom Druck des Gases. Das auf p_2—s mm umgerechnete Volumen stellt uns also ohne weiteres das Volumen vor, las bei 760 mm und t_2^0 absorbiert würde. Es ist also:

[1]) *A. Hagenbach*. l. c.

$$\alpha_{t_2} = \frac{1}{g}\left\{V_1 \frac{p_1}{p_2 - s} \frac{1}{1+0{,}00367\, t_1} - (V_2 - g) \frac{1}{1+0{,}00367\, t_2}\right\}$$

Exner [1]) hat bei seinen Versuchen das hindurchdiffundierende Volumen berechnet, das bei der Partialspannung des Dampfes hindurchgeht, und dies reduziert auf 0° und 760 mm, ohne es auf das Volumen umzurechnen, falls der Partialdruck des Dampfes 760 mm betragen hätte[2]). Er hatte also den Absorptionskoeffizienten, wie wir ihn oben berechnet haben, mit dem Quotienten von Partialspannung und 760 mm zu multiplizieren.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Kohlensäure.

Da nach den Untersuchungen von *A. Hagenbach* der Absorptionskoeffizient für 20 prozentige Gelatine nicht wesentlich von den *Bunsen*'schen Werten für reines Wasser abweicht, habe ich für 5 prozentige Gelatine auf eine neue Bestimmung verzichtet, und ohne weiteres die *Bunsen*'schen Zahlen eingesetzt.

Diese sind: $\alpha_0 = \mathbf{1{,}7967}$ cm³
$\alpha_{15} = \mathbf{1{,}0020}$ cm³
$\alpha_{16} = \mathbf{0{,}9753}$ cm³

Äthyläther (a)

t_1	t_2	V_1	V_2	p_1	p_2	s	g
11,0°	11,0°	91,6 cm	75,2 cm³	189,0 mm	106,0 mm	9,6 mm	1,850 cm³
	19,0°		82,0 »		137,6 »	16,5 »	

Setzen wir diese Werte in die am Anfang dieses Kapitels abgeleitete Gleichung ein, so erhalten wir:

$\alpha_{11} = \mathbf{55{,}4}$ cm³
$\alpha_{19} = \mathbf{33{,}8}$ cm³

(Für die Absorptionsbestimmung nach einer 2. Methode s. page 34).

Äthylchlorid.

t_1	t_2	V_1	V_2	p_1	p_2	s	g
12°	13°	166,7 cm³	166,4 cm³	610,2 mm	615,5 mm	11,2 mm	2,247 cm³
	19,4°		169,2 »		629,3 »	16,9 »	

Obige Werte in die Formel eingesetzt ergeben:

$\alpha_{13} = \mathbf{2{,}03}$ cm³
$\alpha_{19,4} = \mathbf{1{,}77}$ cm³

[1]) *Fr. Exner.* Wien. Ber. 75. 263. 1877.
[2]) Tatsächlich hat er die gegendiffundierende Luft auf die Spannung des Dampfes umgerechnet, was auf das gleiche herauskommt.

Äthylbromid.

t_1	t_2	V_1	V_2	p_1	p_2	s	g
26°	18,8° 11,5°	83,1 cm³	81,6 cm³ 80,3 »	222,0 mm	218,8 mm 200,6 »	16,3 mm 10,2 mm	2,965 cm³

$\alpha_{11,5} = 4{,}80$ cm³
$\alpha_{18,8} = 3{,}24$ cm³.

Ammoniak.

Die Absorptionsbestimmungen mit dem *Hoffmann*'schen Dampfdichteapparat können nur dann Anspruch auf Genauigkeit machen, wenn es möglich ist, das Gas trocken in die Röhre zu bringen. Da Ammoniak sehr schwer zu trocknen ist, und eine geringe Kondensation von Wasser schon einen grossen Fehler zur Folge hat, versuchte ich durch Verdampfung von verflüssigtem Ammoniak das Gas trocken in die Röhre zu bringen, jedoch ohne Erfolg. Ich war also gezwungen, die Versuche mit dem feuchten Gas zu machen.

Im *Hoffmann*'schen Apparat würde bei einer Absorptionsbestimmung mit Ammoniak das Endvolumen im Verhältnis zum Anfangsvolumen sehr klein gewesen sein, und dabei würde sich eine verhältnismässig grosse Menge Wasserdampf kondensiert haben.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, musste ich mir also einen Apparat konstruieren, wobei das Volumen des Gases konstant blieb und die Absorption durch die Druckänderung gemessen wurde.

Der Apparat den ich gebrauchte, ist in Fig. 4 abgebildet.

Die Flasche F diente zur Aufnahme des Gases, das durch den Dreiweghahn D eingeführt wurde und durch den Hahn H wieder entwich.

Am Hahn H war ein ausgezogenes Glasrohr angeschlossen, das in das Wasser im Gefäss S tauchte. Sobald alle Luft aus der Flasche verdrängt war, wurde das entweichende Gas vom Wasser in der Schale S ganz absorbiert und konnte ich mit dem Versuch anfangen.

An der einen Seite des Dreiweghahnes war ein Kügelchen G angeblasen, das die Gelatine enthielt und dessen Volumen durch Auswägen mit Quecksilber genau bestimmt war.

Das Manometer M gab die durch die Absorption entstandene Druckverringerung an. Die Änderung des Volumens der Flasche, welche durch das Steigen des Quecksilbers im Manometer entstand, habe ich vernachlässigt, da der hierdurch begangene Fehler kleiner als 0,1 % war.

Den Gang eines Versuches will ich hier kurz wiedergeben:

Nachdem der ganze Apparat sorgfältig getrocknet war, wurde das Gas durchgeleitet. Ich achtete darauf, dass während der Durchströmung

die Temperatur im Behälter B immer etwas niedriger war wie die in der Flasche, um Kondensation des Wasserdampfes in der Flasche zu vermeiden. Erst nachdem die Luft aus der Flasche fast ganz verdrängt worden war, wurde das Manometer mit reinem, trockenem Quecksilber gefüllt. Als das entweichende Ammoniak keine Spur von Luft mehr enthielt, wurde die Schale S entfernt, und die Verbindung mit dem Kolben K unterbrochen, um sicher zu sein, dass kein Überdruck in der Flasche mehr vorhanden war. Sodann wurde der Hahn H und nachher D geschlossen und damit zugleich die Gelatine mit dem Gas in Berührung gebracht. Um den Vorgang zu beschleunigen, wurde die Kugel G erhitzt, bis die Gelatine in die Flasche hinuntergelaufen war, und auf dem

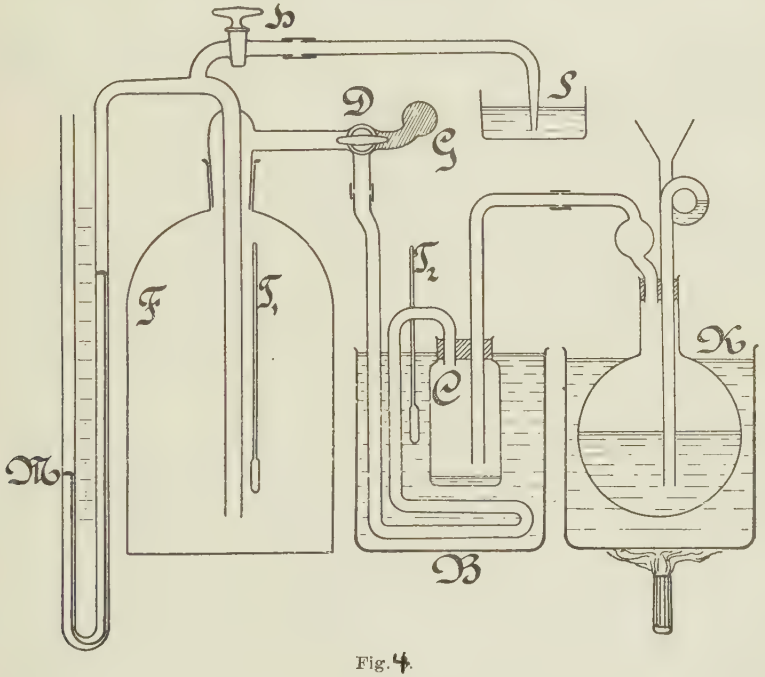

Fig. 4.

Boden ausgebreitet dem Gase eine grössere Oberfläche bot. Am Manometer wurde dann die Spannungsabnahme infolge der Absorption abgelesen.

Nachdem die Absorption bei Zimmertemperatur bestimmt war, wurde die Flasche auf eine niedrigere Temperatur t_2' abgekühlt und nach einiger Zeit abermals die Absorption beobachtet.

Den Inhalt der Flasche bestimmte ich durch Auswägen mit Wasser. Das Volumen bis zu den beiden Hähnen betrug 2313 cm^3, das des Gelatinekügelchens G: 0,829 cm^3.

Nennen wir nun V das Volumen der Flasche, g das der Gelatine und w das bei einer niedrigeren Temperatur t_2' in der Flasche kondensierte Wasser und stellen p_1, t_1, p_2, t_2 den Druck und die Temperatur

vor und nach der Absorption vor, so ist das von 1 cm³ Gelatine bei der Temperatur t_2 absorbierte Volumen:

$$\alpha_{t_2} = \frac{1}{g + w}\left\{\frac{p_1}{p_2}\,\frac{V}{1+0{,}00367\,t_1} - \frac{V}{1+0{,}00367\,t_2}\right\}$$

Setze ich für V und g die Werte ein, so ist:

$$\alpha_{t_2} = \frac{2313}{0{,}829 + w}\left\{\frac{p_1}{p_2\,(1+0{,}00367\,t_1)} - \frac{1}{1+0{,}00367\,t_2}\right\}$$

In folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen enthalten:

1. Versuch.

p_1	t_1	p_2	t_2	w	p_2'	t_2'	w'
735,6 mm	20,8°	578,1 mm	20,8°	—	529,3 mm	12,0°	0,019 cm³

Wenn wir diese Werte in die soeben abgeleitete Gleichung einsetzen, erhalten wir: $\alpha_{20,8} = \mathbf{706\ cm^3}$

$\alpha_{12,0} = \mathbf{908\ cm^3}$.

2. Versuch.

p_1	t_1	p_2	t_2	w	p_2'	t_2'	w'
738,9 mm	19,0°	576,3 mm	19,0°	—	528,9 mm	11,4°	0,016 cm³

$\alpha_{19,0} = \mathbf{737\ cm^3}$

$\alpha_{11,4} = \mathbf{947\ cm^3}$.

Um auch die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Konzentration der Gelatine kennen zu lernen, bestimmte ich ferner noch den Absorptionskoeffizienten für reines Wasser und 20prozentige Gelatine.

Absorption in Wasser.

1. Versuch.

p_1	t_1	p_2	t_2	w	p_2'	t_2'	w'
730,0 mm	20,1°	566,3 mm	20,1°	—	515,6 mm	12,7°	0,016 cm³

$\alpha_{20,1} = \mathbf{754\ cm^3}$

$\alpha_{12,7} = \mathbf{998\ cm^3}$.

2. Versuch.

p_1	t_1	p_2	t_2	w	p_2'	t_2'	w'
743,7 mm	18,4°	573,7 mm	18,4°	—	524,1 mm	11,1°	0,015 cm³

$\alpha_{18,4} = \mathbf{773\ cm^3}$

$\alpha_{11,1} = \mathbf{1009\ cm^3}$.

Absorption in 20 prozentige Gelatine.

1. Versuch.

p_1	t_1	p_2	t_2	w	p_2'	t_2'	w'
732,8 mm	21,0°	586,6 mm	20,5°	0,001 cm³	543,7 mm	13,5°	0,018 cm³

$a_{20,5} = 641$ cm³
$a_{13,5} = 814$ cm³.

2. Versuch.

p_1	t_1	p_2	t_2	w	p_2'	t_2'	w'
739,1 mm	21,0°	570,5 mm	18,5°	0,006 cm³	523,1 mm	10,7°	0,022 cm³

$a_{18,5} = 740$ cm³
$a_{10,7} = 951$ cm³.

Um einen leichteren Überblick über den Einfluss der Konzentration der Gelatine auf die Absorption zu gewinnen, will ich für jeden Versuch die Absorption bei 16° interpolieren und aus je zwei Versuchen den Mittelwert nehmen. Es ergeben sich dann folgende Werte:

Wasser	5 prozentige Gelatine	20 prozentige Gelatine
$a_{16} = 870$ cm³ Mittlere Fehler = 2,8 %	$a_{16} = 818$ cm³ Mittlere Fehler = 0,25 %	$a_{16} = 780$ cm³ Mittlere Fehler = 3,6 %

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, nimmt der Absorptionskoeffizient mit steigender Konzentration ab, jedoch nicht in dem Masse, wie dies bei der Diffusionsgeschwindigkeit der Fall ist.

Es wäre möglich, dass für die Grösse des Absorptionskoeffizienten nur das in der Gallerte enthaltene Wasser in Betracht käme. Um den Wassergehalt pro cm³ zu kennen, musste ich noch die spezifischen Gewichte der 5- und 20 prozentigen Gelatine bestimmen.

Bei 16° war das spezifische Gewicht der 5 proz. Gelatine 1,0141
das „ 20 „ „ 1,0275

Es enthält also 1 cm³ 5 prozentige Gelatine:
1,0141 . 0,95 = 0,963 cm³ Wasser und 1 cm³ 20 prozentige Gelatine:
1,0275 . 0,8 = 0,822 cm³ Wasser.

Zum Vergleich setze ich die Verhältnisse der jeweiligen Absorptionskoeffizienten zu denen von reinem Wasser und den jeweiligen Wassergehalt nebeneinander:

	Absorptionskoeffizient / Abs. koeff. von Wasser	Wassergehalt / 1
Wasser	1	1
5 prozentige Gelatine . .	0,940	0,963
20 » » . .	0,897	0,822

Die Differenz der beiden Werte für 5 prozentige Gelatine liegt innerhalb der Fehlergrenze des Absorptionskoeffizienten, und für 20 prozentige Gelatine ist die Differenz nicht viel grösser, was durch den Versuchsfehler bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gelatine erklärt werden kann. Auch finde ich den Quotienten des Absorptionskoeffizienten für 5 prozentige Gelatine kleiner als dem Wassergehalt entsprechend, dagegen grösser für 20 prozentige Gelatine. Wenn der Quotient der Absorptionskoeffizienten schneller oder langsamer als der Wassergehalt abnehmen würde, wäre dieser Quotient wahrscheinlich entweder beide Male kleiner oder beide Male grösser als der Wassergehalt, statt wie oben, das erste Mal kleiner und das zweite Mal grösser.

Es scheint also, dass für den Absorptionskoeffizienten in einer Gallerte nur der Wassergehalt derselben massgebend ist.

Äthyläther (b).

Der Absorptionskoeffizient ist, wie wir vorher sahen, ziemlich gross. Ich entschloss mich deshalb den für Ammoniak gebrauchten Apparat für eine zweite Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Äthyläther zu verwenden. Ich hatte nur die Kugel, welche die Gelatine enthielt, durch eine grössere zu ersetzen. Der Inhalt dieser Kugel betrug 52,815 cm^3. Hinter die Flasche wurde noch ein Pyknometer eingeschaltet, um aus dem spezifischen Gewicht des Gemisches die Partialspannung des Äthers zu ermitteln. Nachdem ich während einigen Stunden unter den gleichen Umständen wie bei den Diffusionsversuchen, Ätherdampf durchgeleitet hatte, wurde mit dem Versuch angefangen.

Da Ätherdampf eine grössere Dichte hat als die Luft, liess ich diesmal das Gas durch den Hahn H einströmen.

Nennen wir p den Partialdruck des Äthers, d den Partialdruck der Luft, h den am Manometer abgelesenen Druck, s die Tension der Gelatine und b den Barometerstand.

Da die durch den Äther geleitete Luft vorher getrocknet wurde, ist

$$p_1 + d_1 = b_1.$$

Hierin sind b_1 und p_1 bekannt.

Nach der Absorption ist:

$$\left(1 + \frac{\triangle t}{273}\right)\left(p_2 + d_2\right) = b_2 - h - s$$

worin $\triangle t$ die Temperaturänderung bedeutet.

Es ist also: $$p_2 = \frac{b_2 - h - s}{1 + \frac{\triangle t}{273}} - d_2$$

Alle Faktoren im zweiten Glied sind bekannte Grössen.

Da der Absorptionskoeffizient von Luft in Wasser nur 1 bis 2 % ist, kann man $d_1 = d_2$ setzen. Der dadurch begangene Fehler beträgt noch nicht 0,1 %.

Sei das Volumen der Flasche = V und das der Gelatine = g, so haben wir folgende Beziehung: $$\alpha = \frac{V\left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right)}{g\left(1 + \frac{t_2}{273}\right)}$$

Nach beendeter Durchleitung des Äthers, wurde das Pyknometer gewogen, dann sofort wieder mit trockener atmosphärischer Luft gefüllt und wieder gewogen. Die Differenzen der beiden Wägungen gibt uns den Gewichtsunterschied zwischen dem im Pyknometer enthaltenen Ätherdampf und dem gleichen Volumen trockener atmosphärischer Luft.

Zum Schluss bestimmte ich den Inhalt des Pyknometers zu 1261 cm^3 bei 22,8°.

Die Temperatur des Gases betrug 22,8°. Bei dieser Temperatur und dem Barometerstand b wiegt 1 l Ätherdampf $3{,}054 \frac{b}{760}$ gr und 1 l Luft $1{,}193 \frac{b}{760}$ gr.

Die Differenz zwischen den beiden Wägungen des Pyknometers betrug 1,227 gr, also war im Pyknometer ein Volumen von

$$\frac{1{,}227}{3{,}054 - 1{,}193} \cdot \frac{760}{b} \text{ Liter}$$

Ätherdampf enthalten. Der Partialdruck betrug somit:

$$\frac{1{,}227}{3{,}054 - 1{,}193} \cdot \frac{760}{b} \cdot \frac{b}{1{,}261} = 397 \text{ mm}$$

bei einer Verdampfungstemperatur von 18°.

Nach *Ramsay* und *Young* beträgt die Tension des Äthers bei 18° **407 mm.** Der Unterschied zwischen diesem Wert und dem von mir gefundenen ist so klein, dass ich bei den Berechnungen die *Ramsay*'schen Werte benützen konnte.

Folgende Tabelle enthält die Resultate des Versuchs:

Verdampfungs-temperatur des Äthers	b_1	p_1	b_2	p_2	s	$\triangle t$	h	d_2	t_2
18,0°	732 mm	407 mm	735 mm	219 mm	17 mm	—3,0°	170 mm	335 mm	19,8°

$$\alpha_{19,8} = \frac{2313 \quad \frac{183}{219}}{52{,}815\left(1 + \frac{19{,}8}{273}\right)} = \mathbf{33{,}4\ cm^3}.$$

Wie man sieht, stimmen die Werte für den Absorptionskoeffizienten des Äthers nach beiden Methoden innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Berechnung der Diffusionskoeffizienten und Vergleich mit früheren Resultaten.

Es sind nun sowohl die Diffusionsvolumina, als auch die Absorptionskoeffizienten bestimmt und lassen die verschiedenen Diffusionskoeffizienten sich sofort berechnen aus der Beziehung:

$$K = \frac{v}{\alpha}$$

Wir finden für

Kohlensäure:

$v_{16°} = 1{,}207 \qquad \alpha_{16°} = 0{,}975$

$\mathbf{K_{16°} = 1{,}238.}$

Äthyläther:

$v_{17,3°} = 4{,}8 \qquad \alpha_{17,3°} = 38{,}4$

$\mathbf{K_{17,3°} = 0{,}13.}$

Äthylchlorid:

$v_{17°} = 1{,}8 \qquad \alpha_{17°} = 1{,}87$

$\mathbf{K_{17°} = 0{,}96.}$

Äthylbromid:

$v_{15,5°} = 1{,}66 \qquad \alpha_{15,5°} = 3{,}94$

$\mathbf{K_{15,5°} = 0{,}42.}$

Ammoniak:

$v_{14,6°} = 1225 \qquad \alpha_{14,6°} = 852$

$\mathbf{K_{14,6°} = 1{,}44.}$

Nach dem *Exner*'schen Gesetz sind die Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Dichten. Zur Prüfung dieses Gesetzes berechne ich den Diffusionskoeffizienten eines Gases aus dem gefundenen Wert für Kohlensäure, aus der Beziehung:

$$K_x = K_{CO_2} \sqrt{\frac{d_{CO_2}}{d_x}}$$

Die so berechneten und die experimentell bestimmten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	d	$\sqrt{d}$	K berechnet	K gefunden
Kohlensäure	1,5291	1,247	—	1,238
Äthyläther	2,5596	1,600	0,96	0,13
Äthylchlorid	2,2190	1,490	1,04	0,96
Äthylbromid	3,7651	1,940	0,80	0,42
Ammoniak	0,5896	0,768	2,01	1,44

Wie man sofort sieht, sind die gefundenen Werte sämtlich kleiner als die berechneten, und zwar weichen die Werte für Äthyläther und Äthylbromid verhältnismässig am meisten von den berechneten ab.

Für diese beiden Dämpfe wurden die hindurchdiffundierten Volumina unter Partialspannung bestimmt. Die *Exner*'schen Versuche wurden auch unter dieser Bedingung ausgeführt und ergaben ebenfalls einen viel kleineren Wert, obwohl dabei für den Absorptionskoeffizienten ein 3—4 mal kleinerer Wert als der von mir bestimmte eingesetzt wurde.

Ich erkläre mir diese Abweichung dadurch, dass die Luft, welche mit dem Dampf gemischt ist, infolge ihres kleineren Absorptionskoeffizienten an der Oberfläche der Gelatine, resp. Flüssigkeit zurückbleibt, wodurch die Partialspannung des Dampfes in der Grenzschicht verringert wird.

Die beobachtete Verlangsamung der Diffusionsgeschwindigkeit scheint diese Vermutung zu bestätigen.

Wie aus den Diffusionsversuchen mit verschiedenen Konzentrationen der Gelatine hervorgeht, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration verhältnismässig viel rascher ab als der Absorptionskoeffizient. Die Gelatine in der Lösung scheint dem Gase also einen ziemlich grossen Reibungwiderstand zu bieten.

Zum Schluss bleibt mir noch übrig, die gefundenen Zahlen für Ammoniak und Äther mit denen früherer Beobachter zu vergleichen:

Quotient der Diffusions-Volumina	Exner (Seifenwasser)	Müller[1]) (reines Wasser)	Hagenbach (20 proz. Gelatine)	de Kok (5 proz. Gelatine)
$\frac{\text{Ammoniak}}{\text{Kohlensäure}}$	976	8870	1503	1020
$\frac{\text{Äther}}{\text{Kohlensäure}}$	0,11	—	—	3,88

Hauptergebnisse.

In dieser Arbeit wurden bestimmt die Diffusionskoeffizienten von Kohlensäure, Äthyläther, Äthylchlorid, Äthylbromid und Ammoniak in 5 prozentiger Gelatinegallerte.

Die dazu notwendige Messung der Absorptionskoeffizienten ergab nur geringe Abweichungen von den Messungen in Wasser.

Für Ammoniak wurde die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Konzentration der Gelatine ermittelt und diese proportional dem Wassergehalt derselben befunden.

[1]) *J. Müller.* Wied. Ann. *43.* pag. 554. 1891.

Ebenso wurde die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten untersucht und es zeigte sich, dass dieser stärker als der Wassergehalt abnimmt.

Die Werte für Äther, sowohl für die Diffusion als auch für die Absorption, fielen ganz anders aus, als die *Exner*'schen.

Das *Exner*'sche Gesetz, wonach die Diffusionsgeschwindigkeit direkt proportional dem Absorptionskoeffizienten und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ist, bestätigt sich nicht mehr, denn die experimentellen Resultate sind alle kleiner wie die berechneten.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung des Herrn Prof. *A. Hagenbach* in der physikalischen Anstalt zu Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, ihm meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das beständige Interesse und die Hilfe, welche er mir so liebenswürdig erwiesen hat.

Auch Herrn Prof. *F. Fichter* schulde ich aufrichtigen Dank für die Bereitwilligkeit, womit er mir in chemischen Fragen Auskunft gegeben hat.

VITA.

Ich, Hendrik de Kok, wurde am 23. August 1880, als Sohn von Gÿsbert de Kok, Kaufmann in Tiel, und seiner verstorbenen Ehefrau Geertruida Henriette Kobus, in Tiel (Holland) geboren.

Zuerst besuchte ich die dortige Primarschule und die unteren Klassen der Realschule bis zu meinem 16. Lebensjahr, worauf ich in die Seefahrtschule in Amsterdam eintrat. Nachdem ich diese im Herbst 1898 absolviert hatte, besuchte ich dort von Anfang 1900 bis zum Sommer 1902 die Technische Schule, die ich verliess, um meine Studien an der mech. techn. Abteilung des Eidg. Polytechnikums in Zürich fortzusetzen. Nach Absolvierung desselben arbeitete ich noch während eines Semesters im physikalischen Laboratorium der Universität Zürich unter der Leitung des Herrn Prof. Kleiner. Am Schluss des Sommersemesters 1907 kam ich nach Basel, wo ich bis zu Anfang des Wintersemesters 1909 ununterbrochen immatrikuliert war.

Bei folgenden Professoren und Privatdozenten habe ich gehört: *Hirsch, Hurwitz, Fiedler, Lacombe, Geiser, Herzog, H. F. Weber, Treadwell, Stodola, Fliegner, Wyssling, Escher, Prášil, E. Meyer, Tobler, Löhle, Wolfer, Von der Mühll* und *Rupe;* ausserdem arbeitete ich experimentell bei den Herren Professoren: *Wyss, Weber, Kleiner* und *A. Hagenbach,* unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.

Inhaltsangabe.

Seite

1. Einleitung 5
2. Vorversuche 9
3. Diffusionsversuche 11
   a. Kohlensäure 11
   b. Äthyläther 15
   c. Äthylchlorid 21
   d. Äthylbromid 21
   e. Ammoniak 23
4. Absorptionsversuche 27
5. Berechnnng der Diffusionskoeffizienten und Vergleich mit früheren Resultaten 36
6. Hauptergebnisse 37